بررسی رفتار حرارتی و مقاومت به خوردگی آلیاژ آمورف توده‌ای پایه تیتانیم با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ *

مقاله پژوهشی

زهرا جمیلی شیروان [۱]   غلامرضا حیدری [۲]

چکیده

پس از تولید آلیاژ آمورف توده‌ای با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$، ساختار، رفتار حرارتی و رفتار خوردگی آن در دو محلول مختلف، با استفاده از پراش پرتو X، میکرو سختی سنج ویکرز، گرما سنج روبش تفاضلی و پتانشیو استاتیک مطالعه شد. آلیاژ فوق با پنج مرحله بلورینگی، رفتار حرارتی پیچیده‌ای نشان داد. محصول هر مرحله بلورینگی و سختی نمونه، پس از گرمایش پیوسته تا دمای پایان بلورینگی مشخص شد. این آلیاژ با دانسیتهٔ جریان خوردگی معادل ۰/۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع در محلول NaCl با غلظت ۳/۵ درصد گزینهٔ مناسبی برای کاربردهای مهندسی و پزشکی است. با گرمایش آلیاژ در محدودهٔ مذاب تحت تبرید، تغییرات نرخ خوردگی ناچیز بود و پس از آن با وقوع بلورینگی، کاهش در مقاومت به خوردگی مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی آلیاژ آمورف توده‌ای پایه تیتانیم، رفتار حرارتی، بلورینگی، رفتار خوردگی.

Investigation of Thermal and Corrosion Behavior of a Ti-Based Bulk Metallic Glass with Composition of $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$

Z. Jamili Shirvan   Gh. Heidari

Abstract

Structure, thermal and corrosion behavior of $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ bulk metallic glass in two different solutions were studied using X-ray diffraction pattern, Vickers micro hardness test, Differential Scaning Calorimetry and tafel polarization methods. The amorphous samples were heated up to the final temperature of crystallization. It was revealed that the studied alloy has complex crystallization behavior including 5 steps of crystallization. Crystallized phases of each crystallization step and its hardness were identified. The studied alloy with corrosion current density of 0.4 μA/cm^2 in 3.5wt % NaCl solution is a suitable candidate for engineering and biomedical applications. Heating the samples in super cooled region showed insignificant changes in corrosion rate. An obvious decrease in corrosion resistance was observed in samples heated in crystallization region.

Key Words Ti-based bulk metallic glass, Thermal behavior, Crystallization, Corrosion behavior.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۱۲/۲۹ تاریخ پذیرش آن ۹۹/۱۰/۲۹ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، استادیار دانشکده مواد و شیمی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران.

Email: Jamili@esfarayen.ac.ir

(۲) استادیار دانشکده مواد و شیمی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران.

DOI: 10.22067/jmme.2021.58869.0

مقدمه

آلیاژهای آمورف توده‌ای (BMGs) یا شیشه‌های فلزی پایه تیتانیم به‌دلیل کاربرد در تجهیزات مهندسی، صنعت هوافضا و صنعت پزشکی مورد توجه ویژه محققان هستند [1]. این دسته از مواد BMG از خواصی نظیر استحکام ویژهٔ بالا، دانسیتهٔ پایین، مدول الاستیک پایین و مقاومت به خوردگی عالی برخوردارند و در مقایسه با آلیاژهای پایه زیرکونیوم به‌عنوان آلیاژهایی پرکاربرد، از قیمت پایین و منابع معدنی فراوان برخوردارند [2]. یکی از ویژگی‌های آلیاژهای BMG پایه تیتانیم که کاربرد مهندسی آن‌ها را محدود کرده است، محدودیت در اندازهٔ قابل تولید این مواد و به‌عبارتی قابلیت شیشه‌ای‌شدن (Glass Forming Abbility (GFA)) پایین این دسته است [3,4] که مطالعات گسترده‌ای را در دو حوزه آلیاژسازی [5-9] و اتصال‌دهی این مواد [10-13] طی چند سال اخیر به‌دنبال داشته است. Ke Fu Yao و همکارانش مطالعات زیادی در حوزهٔ تولید آلیاژهای آمورف توده‌ای پایه تیتانیم دارند و موفق به تولید آلیاژهایی با قطر تا ۵۰ میلی‌متر و با محدودهٔ مذاب تحت تبرید وسیع شده‌اند [5-9]. که از آن جمله می‌توان به آلیاژ با ترکیب $(Ti41Zr25Be28Fe6)_{93}Cu7$ اشاره کرد که با قطر قابل تولید بیش از ۲۰ میلی‌متر و محدودهٔ تحت تبرید ۸۱ کلوین [5] جزو آلیاژهای مطرح برای کاربردهای مهندسی نظیر تولید انواع میکروچرخ‌دنده‌ها و احتمالا کاربردهای پزشکی است.

آلیاژهای آمورف توده‌ای شبه پایدار هستند و تمایل به تحول به‌حالت بلورین در طول حرارت‌دهی پیوســـته دارند [14]، بنابراین تعیین پایداری حرارتی آن ها از دید گاه تکنولوژیکی و علمی ضروری است.

به‌منظور وسعت‌بخشیدن به کاربردهای صنعتی آلیاژهای آمورف توده‌ای، بررسی رفتار خوردگی آن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

از آنجایی که فلزات شیشه‌ای (آمورف) دارای انرژی زیادی هستند، زیرا در نرخ‌هایی بسیار سریع‌تر نسبت به نرخ‌های انجماد تعادلی منجمد می‌شوند، انتظار می‌رود که نرخ‌های خوردگی بالاتری را نشان دهند. اما مقاومت به خوردگی عالی آلیاژهای شیشه‌ای در مقایسه با آلیاژهای بلورین با ترکیب مشابه به فاکتورهای زیر نسبت داده می‌شود [15]:

۱. از آنجایی که نوارهای آلیاژهای شیشه‌ای با روش‌های انجماد سریع (RSP) تولید می‌شوند، زمان کافی برای نفوذ اتمی در ضمن انجماد به‌طور محسوس وجود ندارد و جدایش اتمی اتفاق نمی‌افتد. در نتیجه آلیاژ آمورف منجمدشده، ترکیب شیمیایی همگنی را نشان می‌دهد.
۲. فاز شیشه‌ای فاقد هر نوع عیب بلورین نظیر مرزهای دانه، نابجایی‌ها و رســـوبات فاز ثانویه اســـت که این عیوب می‌توانند به‌عنوان ســـلول‌های گالوانیک برای شـــروع خوردگی موضعی عمل کنند.
۳. از آنجایی که لایه‌های محافظ (Passive films)، به‌صورت یکنواخت روی سطوح آلیاژ شیشه‌ای تشکیل می‌شوند، مقدار اندکی از عناصر آلیاژی پسیوکننده نسبت به یک آلیاژ بلورین نیاز است تا به یک پایداری مشابه از فیلم پسیو دست یافت [15-17].

در نتیجه وقوع بلورینگی در بیشتر آلیاژهای آمورف به‌دلیل تخریب همگنی ریزساختار و ترکیب شیمیایی، مقاومت به خوردگی آلیاژ کاهش پیدا می‌کند [18]. به‌عبارتی با وقوع بلورینگی در آلیاژ آمورف، پتانسیل خوردگی آلیاژ در محیط خورنده کاهش یافته و دانسیتهٔ شدت جریان خوردگی آن افزایش می‌یابد. این افت مقاومت به خوردگی با وقوع بلورینگی در آلیاژ آمورف، بیانگر این موضوع است که لایهٔ پسیو تشکیل‌شده روی سطح آلیاژ آمورف در محیط خورنده در حالت آندی، از تراکم و قابلیت حفاظت بهتری نسبت به حالت بلورین آن برخوردار است [19,20].

در مواردی نظیر آلیاژهای $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{38}Pd_{12}$ [21] و $Ti_{42}Zr_{40}Si_{15}Ta_3$ [22] نیز به‌دلیل تشکیل فازهای نانوبلور نظیر α –Ti یا کاهش حجم آزاد، کاهش پتانسیل خوردگی و کاهش شدت جریان خوردگی در آلیاژ بلورین در مقایسه با آلیاژ آمورف مشاهده شده است.

دربارهٔ آلیاژهای شیشه‌ای پایه منیزیم گزارش شده است که هنگامی که یک فاز ثانویه در شیشهٔ فلزی ایجاد شود،

زمانی که خوردگی توسعه پیدا می‌کند، توزیع پیوستهٔ زمینهٔ شیشه‌ای قادر خواهد بود از خوردگی جلوگیری کند و به‌عبارتی از پخش‌شدن از یک دانه به دانه بعدی به‌طور مستقیم از طریق زمینهٔ شیشه‌ای ممانعت می‌کند. بنابراین خوردگی متوقف می‌شود و بعد از اینکه فازهای بلورین حل شدند، یک زمینهٔ شیشه‌ای پیوسته در معرض انحلال قرار می‌گیرد [23,24]. اگر فاز بلورین به‌صورت نانوذره باشد و پتانسیل شیمیایی زیادی ارائه کند، مقاومت به خوردگی آلیاژ آمورف محتوای فاز نانوبلور کاهش پیدا نمی‌کند و حتی افزایش می‌یابد [25,26].

اگرچه ریز ساختار و ترکیب شیمیایی آلیاژ فاکتورهای تعیین‌کننده در مقاومت به خوردگی آلیاژ آمورف به حساب می‌آیند، محیط عمل نیز فاکتور مهمی در ارزیابی خواص خوردگی مطرح می‌شود. مشخص شده است که شدت جریان خوردگی در محلول $HCl> HNO_3> NaCl> H_2SO_4$ برای یک آلیاژ پایه زیرکونیوم است [27-32].

در این پژوهش به بررسی رفتار حرارتی آلیاژ آمورف توده‌ای $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ و رفتار خوردگی آن در دو محلول مختلف، در حالت ریخته‌گری‌شده و در طول مراحل تبلور پرداخته می‌شود.

مواد و روش تحقیق

شمش اولیه آلیاژ با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ به‌روش قوس الکتریک از عناصر Cu, Fe, Be, Zr, Ti خالص (با خلوص بالای ۹۹,۹ درصد) تحت اتمسفر گاز آرگون با خلوص بالا (بیش از ۹۹/۹۹ درصد) و در مجاورت تیتانیم مذاب به‌عنوان جاذب اکسیژن احتمالی موجود در محفظه کوره تولید شد. بلوکهٔ BMG در ابعاد mm ۷۰×۱٤×۸ به‌روش ریخته‌گری چرخشی (Tilt pour casting) در قالب مسی تحت خلائی زیر Pa $۲×۱۰^{-۳}$ با ذوب هم‌زمان دو شمش تولید شد. پس از بررسی ساختار به‌کمک XRD و اطمینان از آمورف‌بودن ساختار، برش‌هایی برای آزمون‌های مختلف تهیه شد.

جهت مطالعه رفتار بلورینگی غیرهم‌دمای آلیاژ تولیدشده، نمونه‌هایی به وزن حدود ۲ mgr برش و تحت حرارت‌دهی پیوسته در نرخ $۱۰\ k.min^{-1}$ از دمای محیط تا دمای ۸۰۰ C (بالاتر از دمای ذوب آلیاژ) تحت اتمسفر گاز آرگون خالص به‌کمک دستگاه DSC مدل Netzsch STA 449 F3 قرار گرفتند.

به‌منظور مطالعهٔ فازهای بلورین تشکیل‌شده در مراحل مختلف بلورینگی آلیاژ به‌طور غیرهم‌دما، دمای پایان پیک‌های بلورینگی در نرخ گرم‌کردن $۱۰\ k.min^{-1}$ شناسایی شدند. برای جلوگیری از اکسیداسیون احتمالی نمونه‌ها در کوره، پیش از قرارگیری داخل کوره در لولهٔ کوارتزی با خلائی معادل ۰,۰۱ بار محبوس شدند. سپس، نمونه‌های مدنظر تا دماهای مشخص‌شده در کورهٔ تیوبی با سرعت $۱۰\ k.min^{-1}$ تحت گرمایش پیوسته قرار گرفتند و بعد در آب کوئنچ شدند. تغییرات دمایی در محل قرارگرفتن نمونه در کوره ± ۱ ° C بود. پس از عملیات گرمایش پیوسته، ساختار نمونه‌ها به‌روش XRD به‌کمک دستگاه مدل Rigaku D/Max-RB با امواج Cu-Kα با نرخ اسکن .deg./min ٦ و با گام ۰,۰۲ درجه بررسی شد.

میکروسختی نمونه‌ها به‌روش ویکرز به‌کمک دستگاه با مدل MH – 5L با نیروی ۲۰۰ gf و زمان ماندگاری فرورونده پس از بارگذاری، به‌مدت ۵ ثانیه، و در ۵ نقطهٔ روی هر نمونه انجام شد.

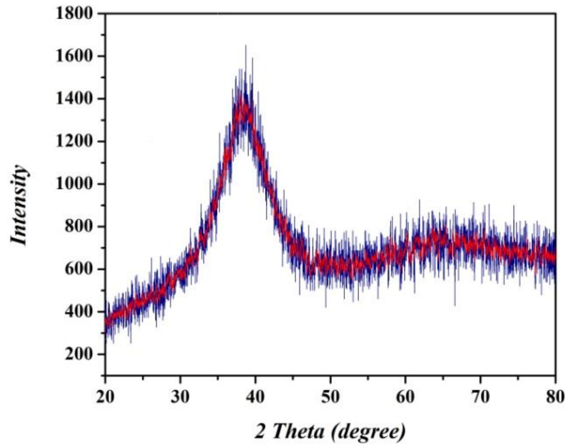
رفتار خوردگی آلیاژ آمورف اولیه و نمونه‌های تحت آنیل غیرهم‌دما تا دماهای مختلف، با استفاده از دستگاه پتانشیو استات/ گالوانواستات Autolab (PGSTAT 302 N, Metrohm, Netherlands) مطالعه شد. برای این منظور نمونه‌های مدنظر در دو محلول مختلف NaCl با غلظت ۳/۵ درصد وزنی و سرم آزمایشگاهی (با PH نزدیک به بدن انسان) آزمایش شدند. از الکترود Ag/AgCl و پلاتین به‌ترتیب به‌عنوان الکترود مرجع و الکترود کمکی استفاده شد. برقراری اتصال الکتریکی بین نمونهٔ مورد آزمون و الکترود دستگاه به‌کمک سیم مسی و خمیر نقره صورت پذیرفت. ابعاد مقطع نمونه‌ها قبل از قرارگرفتن در محلول الکترولیت با

کولیس با دقت ۰٫۰۱ mm اندازه‌گیری شد. بعد از ۱۵ دقیقه غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول (به‌منظور ثابت‌شدن پتانسیل مدار باز)، پتانسیل مدار باز نمونه‌ها در طول ۱۲۰ ثانیه اندازه‌گیری شد و سپس آزمون خوردگی روی نمونه‌ها انجام شد. این مراحل برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شد.

نتایج و بحث

ساختار و رفتار حرارتی آلیاژ آمورف توده‌ای

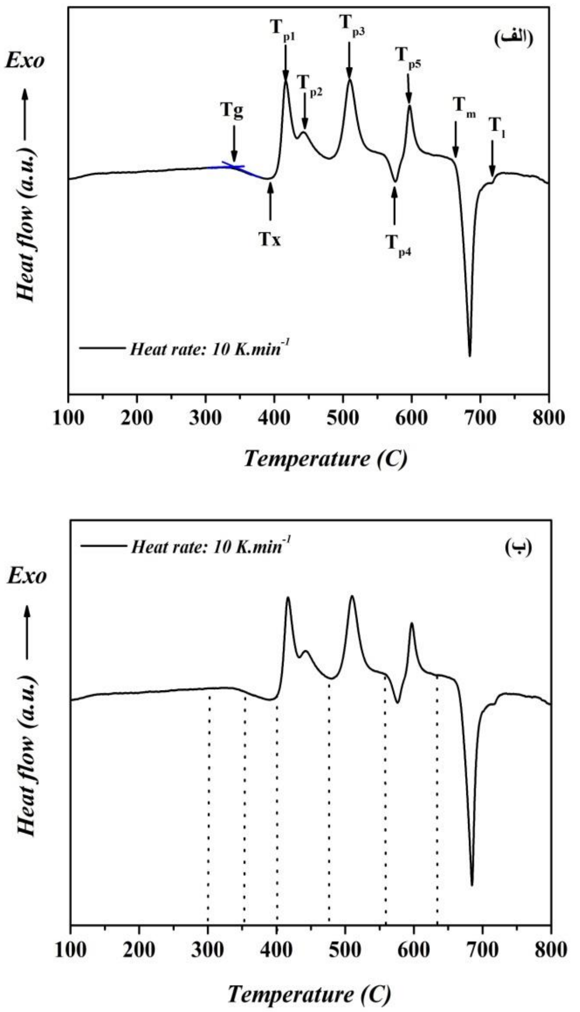
الگوی XRD آلیاژ BMG تولیدشده با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ در شکل (۱) نشان داه شده است. دو پیک پهن –شبیه به تپه– که مشخصۀ ساختارهای آمورف است [15]، در این الگو مشاهده می‌شود.



شکل ۱ الگوی XRD آلیاژ آمورف توده‌ای با ترکیب (Ti41Zr25Be28-Fe6) 93Cu7

تپۀ اول، در محدودۀ °۴۵ ≥ θ ۲ ≥ °۳۰ و تپۀ دوم در محدودۀ °۷۵ ≥ θ ۲ ≥ °۵۵ قرار دارد. در الگوی XRD به‌دست‌آمده، هیچ پیک مشخصی که نشان‌دهندۀ حضور فاز بلورین در ساختار باشد، مشاهده نمی‌شود و در نتیجه ساختار آلیاژ تولیدشده آمورف است.

منحنی گرمایش پیوستۀ آلیاژ پایه با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ در نرخ حرارت‌دهی $۱۰\ K.min^{-1}$ (در محدودۀ دمایی ۱۰۰ تا °C ۸۰۰) در شکل (۲– الف) نشان داده شده است.



شکل ۲ (الف) الگوی DSC آلیاژ با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ با نرخ گرمایش $۱۰\ K.min^{-۱}$ که دماهای مشخص‌شده در این شکل نشان داده شده‌اند، (ب) دماهای مربوط به عملیات حرارتی غیرهم‌دما روی نمونه‌های مختلف

موقعیت دماهای مشخصه شامل: دمای انتقال شیشه به مایع تحت تبرید (T_g)، دمای شروع فرایند بلورینگی (T_{x1})، دماهای پیک بلورینگی (T_{p1}-T_{p5})، دمای ذوب (T_m) و دمای پایداری فاز مذاب (T_l) در این شکل نشان داده شده است.

باتوجه‌به شکل (۲– الف)، پنج پیک گرمازا و سه پیک گرماگیر مشاهده می‌شود. پیک گرمازای اول (پیک آزادسازی ساختاری) در محدودۀ دماهای پایین‌تر از T_g قرار دارد. چهار پیک گرمازای بعدی که مربوط به تحولات بلورینگی در آلیاژ مورد بررسی هستند، در محدودۀ دمایی بالاتر از T_{x1} قرار

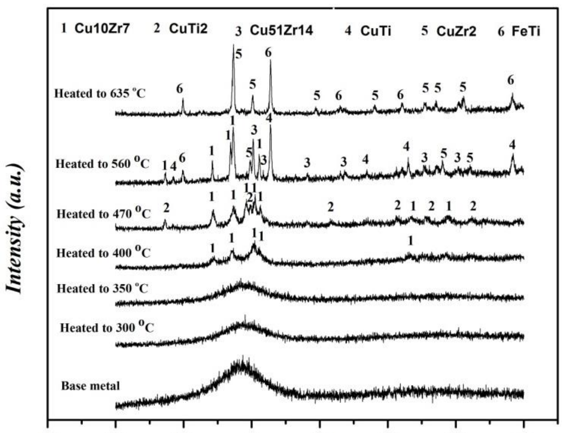
دارند.

پیک‌های گرمازای اول و دوم یا تحولات بلورینگی اول و دوم هم‌پوشانی دارند. دربارهٔ تحولات گرماگیر؛ پیک گرماگیر اول که پیک نسبتا کم‌عمق و عریضی است – حدفاصل T_g و T_{x1}– مربوط به تحول انتقال شیشه به مایع تحت تبرید است. پیک گرماگیر دوم مربوط به استحالهٔ فازهای ناپایدار اولیه به فاز پایدار لاوه است [33]. پیک گرماگیر سوم، مربوط به تحول ذوب است و در دماهای بالا –حدفاصل T_m و T_l– قرار دارد.

می‌توان گفت آلیاژ طی چهار تحول گرمازا و یک تحول گرماگیر به‌طور کامل بلورینه می‌شود و رفتار بلورینگی پیچیده‌ای دارد.

برای ارزیابی تغییرات ساختاری در طول گرمایش پیوسته و شناسایی فازهای بلورین پایدار در هر مرحلهٔ بلورینگی، نمونه‌هایی تحت حرارت‌دهی پیوسته با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ $k.min^{-1}$ تا دماهایی که در شکل (۲- ب) نشان داده شده است، قرار گرفتند.

نتیجهٔ آنالیز به‌کمک پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های آنیل‌شده در شرایط غیرهم‌دما در شکل (۳) ارائه شده است.



شکل ۳ الگوی XRD نمونه‌های آنیل غیرهم‌دما تا دماهای مختلف برای ارزیابی فازهای بلورین پایدار در هر مرحله از فرایند بلورینگی

الگوی XRD نمونه‌های حرارت‌دیده تا دمای ۳۰۰° C (زیر دمای انتقال شیشه به مایع تحت تبرید) و تا دمای C ۳۵۰° (بالاتر از دمای انتقال شیشه به مایع تحت تبرید) مشابه با آلیاژ اولیه است. حضور پیک پهن در الگوی پراش پرتو X این نمونه‌ها، نشان‌دهندهٔ آمورف‌بودن ساختار است. ترکیب بین فلزی $Cu_{10}Zr_7$ محصول مرحلهٔ اول بلورینگی، در الگوی XRD نمونهٔ تحت گرمایش پیوسته تا دمای ٤٠٠° C مشاهده شد. فازهای $Cu_{10}Zr_7$ و $CuTi_2$ به‌عنوان فازهای پایدار در الگوی پراش پرتو X نمونهٔ آنیل‌شده به‌صورت غیرهم‌دما تا دمای پایانی پیک دوم بلورینگی (دمای ٤٧٠° C) شناسایی شدند. باتوجه‌به هم‌پوشانی پیک‌های اول و دوم بلورینگی می‌توان گفت: در طول رشد فاز $Cu_{10}Zr_7$، فاز $CuTi_2$ جوانه‌زنی می‌کند. ترکیبات $Cu_{10}Zr_7$، CuTi، $Cu_{51}Zr_{14}$ و فاز لاوه با ترکیب $CuZr_2$، ترکیبات مشاهده‌شده در الگوی XRD نمونهٔ حرارت‌دیده تا دمای ٥٦٠° C هستند. باتوجه‌به شکل (۳)، دمای انتخابی ٥٦٠° C؛ دمایی است که تحول سوم بلورینگی خاتمه یافته و تحول گرماگیر میانی آغاز شده است. با در نظر گرفتن دو الگوی XRD اخیر می‌توان گفت: ترکیب بین فلزی $Cu_{51}Zr_{14}$ محصول مرحلهٔ سوم بلورینگی است. ترکیبات FeTi و $CuZr_2$ فازهای پایدار در دمای پایان بلورینگی – ٦٣٥° C – هستند. بنابراین، طی فرایند گرماگیر میانی ترکیبات $Cu_{10}Zr_7$ و $Cu_{51}Zr_{14}$ به فاز پایدار لاوه با ترکیب $CuZr_2$ تبدیل شده‌اند.

میانگین ریزسختی ویکرز نمونهٔ اولیه و نمونه‌های آنیل غیرهم‌دما در دماهای مختلف در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱ میانگین عدد میکروسختی ویکرز نمونه‌های آنیل غیرهم‌دما تا دماهای مختلف و آلیاژ پایه

دمای (°C)	نمونه اولیه	۳۰۰	۳٥۰	٤۰۰	٤٧۰	٥٦۰	٦۳٥
سختی(HV)	٤٧٥	٤٨٥	٤٦٧	٥۳۰	٥٧٩	٦۰٧	٥٥٩

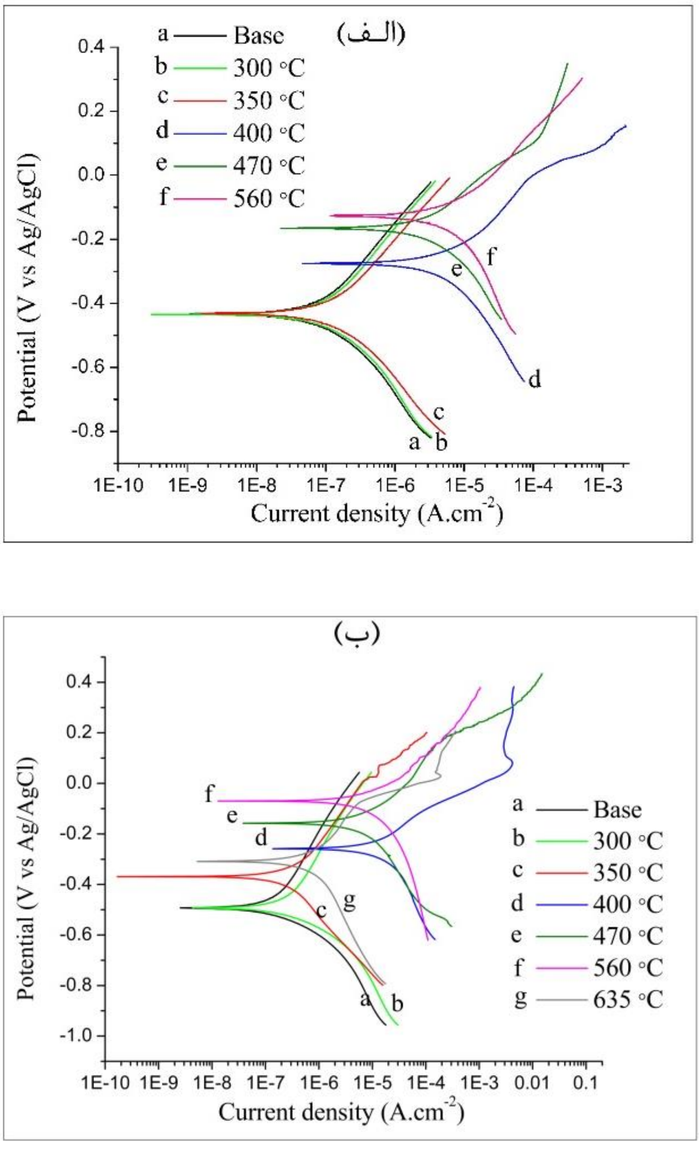
با گرمایش نمونه تا دمایی زیر دمای T_g (دمای ۳۰۰ درجه) به‌دلیل پدیده آزادسازی ساختاری (structural relaxation)، سختی افزایش می‌یابد. حذف حجم آزاد اضافی محبوس‌شده در ضمن انجماد، در طول آزادسازی ساختاری

اتفاق می‌افتد [34,35].

نمونهٔ حرارت‌دیده تا دمایی بالاتر از دمای T_g (دمای ۳۵۰ درجه)، افت سختی تا مقداری پایین‌تر از آلیاژ اولیه را نشان می‌دهد. در این شرایط، تغییرات ساختاری در آلیاژ BMG مربوط به ایجاد حجم آزاد تعادلی –باتوجه‌به دما– است [36]. افزایش حجم آزاد منجر به افت سختی می‌شود [37]. بعد از این مرحله، در نتیجهٔ تشکیل فازهای بلورین (ترکیبات بین فلزی) در زمینهٔ آمورف سختی افزایش می‌یابد [34]. در نمونهٔ آنیل‌شده در دمای ٦٣۵ درجه سانتی‌گراد، افت سختی احتمالا در نتیجهٔ درشت‌شدن فازهای بلورین در ساختار کاملا بلورینه است.

رفتار خوردگی

رفتار خوردگی آلیاژ آمورف اولیه و نمونه‌های آنیل‌شـــده در دماهای مختلف، در دو محلول سرم آزمایشگاهی و محلول NaCl درصد ۳/۵ بررسی شد. شکل (٤- الف و ب) منحنی تافل خوردگی این نمونه‌ها را در دو محلول مختلف نشـــان می‌دهد.



شکل ٤ منحنی تافل نمونهٔ آمورف اولیه و نمونه‌های آنیل‌شده در: (الف) محلول سرم با PH مشابه بدن انسان (ب) محلول NaCl با غلظت ۳٫۵ درصد

جدول ۲ دانسیتهٔ جریان خوردگی و نرخ خوردگی آلیاژ پایه و نمونه‌های آنیل‌شده تا دماهای مختلف حاصل از منحنی تافل در (الف) محلول سرم، (ب) محلول NaCl با غلظت ۳٫۵ درصد

داده/نمونه	فلز پایه	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰	۴۷۰	۵۶۰
دانسیته جریان خوردگی ($nA.cm^{-2}$)	۱۳۸	۱۱۸	۱۰۷	۶۵۱۲	۵۵۴۸	۵۸۱۶
نرخ خوردگی (mm/year)	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۱۰	۰/۰۶۲۲	۰/۰۵۲۹	۰/۰۵۵۵

(ب) محلول NaCl با غلظت ۳٫۵ درصد

داده/نمونه	فلز پایه	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰	۴۷۰	۵۶۰	۶۳۵
دانسیته جریان خوردگی ($nA.cm^{-2}$)	۴۲۸	۴۵۰	۵۰۰	۷۴۳۲	۵۱۰۲	۵۵۰۶	۲۱۵۹
نرخ خوردگی mm/year	۴×۱۰$^{-۳}$	۴٫۳×۱۰$^{-۳}$	۴٫۸×۱۰$^{-۳}$	۷٫۰۹×۱۰$^{-۲}$	۴٫۹۸×۱۰$^{-۲}$	۵٫۳۶×۱۰$^{-۲}$	۲٫۰۶×۱۰$^{-۲}$

باتوجه‌به اینکه محلول نمک ۳/۵ درصد و محلول سرم حاوی یون فعال کلر هســـتند، می‌توان واکنش‌های زیر را برای خوردگی در این محیط‌ها پیشنهاد کرد (واکنش‌های ۱– ٤).

$$Zr(s) + Cl^{-}(eq) = ZrCl_4(eq) + 4e \quad (۱)$$

$$Ti(s) + Cl^{-}(eq) = TiCl_4(eq) + 4e \quad (۲)$$

$$Cu(s) + Cl^{-}(eq) = CuCl(s) + 4e \quad (۳)$$

$$Fe(s) + Cl^{-}(eq) = FeCl_2(eq) + 2e \quad (٤)$$

می‌توان گفت یون کلر از لایهٔ اکسیدی سطحی نفوذ می‌کند و در فصل مشترک فلز و لایهٔ سطحی با فلز واکنش می‌دهد و منجر به ایجاد کلریدهای فلزی می‌شود. کلریدهای فلزی حجم مولار بیشتری نسبت به اکسیدهای فلزی دارند. بنابراین، به‌دلیل انبساط حجمی و جوانه‌زنی حفره، لایهٔ اکسیدی سطحی تخریب می‌شود [38].

در آلیاژ آمورف توده‌ای مورد بررسی در مقاله حاضر با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ دانسیتهٔ جریان خوردگی در محلول NaCl ۳/۵ درصد به مقدار ۰/٤میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع و نرخ خوردگی ۰/۰۰٤ میلی‌متر در سال است که تقریبا با دانسیتهٔ جریان خوردگی و نرخ خوردگی آلیاژهای $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ [39] و $Ti_{45}Zr_5Cu_{45}Ni_5$ [40] برابر است. دانسیتهٔ جریان خوردگی آلیاژ $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ به مقدار ۰/٦۷ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع گزارش شده است [39] و نرخ خوردگی آلیاژ $Ti_{45}Zr_5Cu_{45}Ni_5$ در گسترهٔ ۱۰$^{-۳}$ میلی‌متر در سال گزارش شده است [40]. با وجود عنصر نیکل در ترکیب آلیاژهای فوق، این آلیاژها دارای مقاومت به خوردگی برابر با آلیاژ ساخته‌شده در این تحقیق با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ که در آن عنصر آهن جایگزین عنصر نیکل شده است، هستند که دلیل آن مقادیر تیتانیم یا زیرکونیم کمتر آن‌هاست. لازم به ذکر است، دانسیتهٔ جریان خوردگی در فولاد AISI 316L مورد استفاده وسیع در صنعت پزشکی به مقدار ۱/۳۱٦ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع گزارش شده است [39] که ترکیب تولیدشده در این تحقیق به‌مراتب مقاومت به خوردگی بالاتری دارد.

دانسیتهٔ جریان خوردگی آلیاژ آمورف با ترکیب $Zr_{30.88}Ti_{33.57}Cu_7Ni_{5.39}Be_{23.16}$ [41] در محلول خوردگی NaCl ۳/۵ درصد به‌مقدار ۱/۸×۱۰$^{-۸}$ است که در مقایسه با آلیاژ مورد بررسی، از دانسیتهٔ جریان خوردگی پایین‌تری برخوردار است. آلیاژ $Zr_{30.88}Ti_{33.57}Cu_7Ni_{5.39}Be_{23.16}$ دارای مقادیر عناصر تیتانیم و زیرکونیم تقریبا برابری با آلیاژ $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ در این تحقیق است و عامل مقاومت به خوردگی بیشتر آن وجود عنصر نیکل در ترکیب آن است.

آلیاژ $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_6)_{93}Cu_7$ در محلول سرم دانسیتهٔ جریان خوردگی به‌میزان ۰/۱۳۸ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع

و نرخ خوردگی به‌مقدار ۰/۰۰۱۳میلی‌متر در سال را نشان داد و باتوجه‌به اینکه فاقد عنصر حساسیت‌زای نیکل در بدن انسان است [41]، می‌تواند در کاربردهای پزشکی نظیر ایمپلنت‌های دندانی به خدمت گرفته شود.

با افزایش دمای آنیل تا ۳۵۰ ° C دانسیتهٔ جریان خوردگی و نرخ خوردگی تقریبا نسبت به آلیاژ پایه تغییر چندانی نکرده است که بیانگر تغییرنکردن در ساختار نمونه‌هاست.

در واقع دمای ۳۰۰° C، دمایی در محدودهٔ آزادسازی ساختاری است که کاهش حجم آزاد در آلیاژ آمورف اولیه اتفاق می‌افتد [34,35]، اما چون آلیاژ مورد بررسی جزو آلیاژهای نوع مستحکم با فاکتور شکنندگی ۲۵ است [42]، بنابراین تغییر زیادی در مقدار حجم آزاد آلیاژ اولیه در طول گرمایش و در نتیجه در مقاومت به خوردگی آن ایجاد نمی‌شود.

در نمونهٔ آنیل‌شده در دمای ۳۵۰° C که دمایی در محدودهٔ مذاب تحت تبرید است و در این محدوده دمایی باتوجه‌به نتایج سختی‌سنجی افزایش در حجم آزاد مشاهده می‌شود، باتوجه‌به زیادشدن حجم آزاد انتظار افت مقاومت به خوردگی را داریم که تا حدی در محلول NaCl ۳/۵ درصد این نتیجه مشاهده می‌شود. باتوجه‌به مستحکم‌بودن آلیاژ، افزایش در حجم آزاد در این محدوده دمایی نیز ناچیز است. بنابراین، مجددا تغییرات دانسیتهٔ جریان و نرخ خوردگی ناچیز است.

بنابراین، در کاربردهای مهندسی مثل تولید میکروچرخ‌دنده‌ها یا ایمپلنت‌های دندانی که نیازمند گرمایش نمونه تا محدودهٔ مذاب تحت تبرید است، می‌توان گفت دربارهٔ آلیاژ $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ افت مقاومت به خوردگی قابل اغماض است.

در نمونه‌های آنیل‌شده در دمای ٤٠٠° C و بالاتر، کاهش مقاومت به خوردگی در مقایسه با قبل مشاهده می‌شود.

در نمونهٔ آنیل‌شده در دمای ٤٠٠° C، مقدار دانسیتهٔ جریان خوردگی در هر دو محلول افزایش قابل ملاحظه‌ای را در مقایسه با قبل نشان می‌دهد که بیانگر تغییر ساختار آلیاژ در این دماست. به‌عبارتی، با افزایش دمای آنیل تا ٤٠٠ ° C پتانسیل خوردگی به‌سمت مقادیر مثبت افزایش یافته است که علت آن ایجاد فاز $Cu_{10}Zr_{7}$ در زمینه آمورف با پتانسیل مثبت است.

در دمای ٤٧٠ ° C در مقایسه با دمای ٤٠٠ ° C کاهش شدت جریان خوردگی و نرخ خوردگی مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از تشکیل فاز مقاوم $CuTi_{2}$ در زمینه باشد [43].

در نمونهٔ ٥٦٠ ° C مجددا افزایش دانسیتهٔ جریان خوردگی و نرخ خوردگی مشاهده می‌شود که در نتیجه حضور فازهای مختلف در زمینه و افزایش مرز فازها در این ساختار است که محل‌های پرانرژی و مستعد برای افزایش شدت خوردگی هستند. همچنین ظهور فازهای متنوع با پتانسیل‌های متفاوت از زمینه، منجر به خوردگی گالوانیکی و درنهایت تشدید خوردگی در این دما می‌شود.

نمونهٔ آنیل‌شده در دمای ٦٣٥ ° C در محلول NaCl با غلظت ۳,٥ درصد، کاهش عمده‌ای در دانسیتهٔ شدت جریان خوردگی و نرخ خوردگی نشان می‌دهد که در میان نمونه‌های دارای فاز بلورین، کمترین مقدار است. در این دما بلورینگی خاتمه یافته است و باتوجه‌به پهنای پیک‌ها در الگوی XRD، می‌توان گفت ساختار درشت‌دانه شده است که نتایج سختی‌سنجی نیز این مطلب را تأیید می‌کنند. بنابراین، تعداد فازهای محدود و در نتیجه وقوع خوردگی گالوانیکی در مناطق محدود و درشت‌دانگی ساختار و در نتیجه کاهش مناطق پرانرژی مرزدانه‌ای، افزایش مقاومت به خوردگی این نمونه را نتیجه می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر پس از تولید موفق آلیاژ آمورف توده‌ای پایه تیتانیم با ترکیب $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$، رفتار حرارتی آن مطالعه شد. آلیاژ فوق با پنج مرحله تبلور پیش از ذوب، رفتار حرارتی پیچیده‌ای دارد. در ادامه فازهای تشکیل‌شده در هر مرحله از تبلور با گرمایش پیوستهٔ آلیاژ تا پایان مرحلهٔ بلورینگی مدنظر شناسایی شدند. در بررسی سختی نمونه‌های

عملیات حرارتی‌شده در مقایسه با نمونهٔ اولیه، کاهش سختی با آنیل نمونه در دمایی در محدودهٔ مذاب تحت تبرید و افزایش سختی با شروع تشکیل فازهای بلورین مشاهده شد.

در ادامه رفتار خوردگی آلیاژ پایه، پس از گرمایش تا دمایی در مرحله آزادسازی ساختاری، پس از گرمایش تا دمایی در محدودهٔ مذاب تحت تبرید و پس از هر مرحله تبلور مطالعه شد.

آلیاژ $(Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Fe_{6})_{93}Cu_{7}$ با قطر قابل تولید بیش از ۲۰ میلی‌متر و محدودهٔ مذاب تحت تبرید ۸۱کلوین و سرعت خوردگی ۰/۰۰٤ میلی‌متر در سال در محلول NaCl با غلظت ۳٫۵درصد و ۰/۰۰۱۳میلی‌متر در سال در محلول سرم پزشکی، گزینهٔ مناسبی برای کاربردهای مهندسی و پزشکی است.

مراجع

1. Xia, M. X., Ma, C. L., Zheng, H. X., and Li, J. G., "Preparation and Crystallization of $Ti_{53}Cu_{27}Ni_{12}Zr_{3}Al_{7}Si_{3}B_{1}$ Bulk Metallic Glass with Wide Supercooled Liquid Region", *Material Science and Engineering A*, Vol. 390, pp. 372-375, (2005).
2. Gong, P., Yao, K. F., Wang, X., Shao, Y., "Centimeter-Sized Ti-Based Bulk Metallic Glass with High Specific Strength", *Journal of Progress in Natural Science: Materials International,* Vol 22, NO. 5, pp. 401-406, (2012).
3. Pilarczyk, W., "Structure and properties of Zr-based bulk metallic glasses in as-cast state and after laser welding", *Materials,* DOI: https://doi.org/10.3390/ma11071117.
4. Wang, D., Li, N., Liu, L., "Magnetic pulse welding of a Zr-based bulk metallic glass with aluminum plate", *Intermetallics,* Vol. 93, pp.180–185, (2018).
5. Gong, P., Wang, X., Shao, Y., Chen, N., Liu, X., Yao, K.F., "A TiZrBeFeCu bulk metallic glass with superior glass-forming ability and high specific strength", *Intermetallics,* Vol. 43, pp. 177-181, (2013).
6. Gong, P., Yao, K.F., Shao, Y., "Lightweight Ti–Zr–Be–Al bulk metallic glasses with improved glass-forming ability and compressive plasticity", *Journal of non-crystalline solids,* Vol. 358, pp. 620–2625, (2012).
7. Gong, P., Wang, X., Shao, Y. "Ti-Zr-Be-Fe quaternary bulk metallic glasses designed by Fe alloying", *Science China; Physics, Mechanics & Astronomy,* Vol. 56, pp. 2090–2097, (2013).
8. Zhao, S. F., Gong, P. Li, J. F., Chen, N., Yao, K. F., "Quaternary Ti–Zr–Be–Ni bulk metallic glasses with large glass-forming ability", *Materials and Design,* Vol. 85, pp. 564–573, (2015).
9. Gu, J., Yang, X., Zhang, A., Shao, Y., Zhao, S.F, Yao, K. F., "Centimeter-sized Ti-rich bulk metallic glasses with superior specific strength and corrosion resistance", *Journal of non-crystalline solids,* Vol. 512, pp. 206–210, (2019).
10. Wang, G., Huang, Y. J., Makhanlall, D., Shen, J., "Resistance spot welding of Ti40Zr25Ni3Cu12Be20 bulk metallic glass: experiments and finite element modeling", Rare Metals, DOI 10.1007/s12598-014-0354-8, (2014).
11. Tao, P. G., Zhang, W. W., Tu, Q., Yang, Y. Z., "The evolution of microstructures and the properties of bulk

metallic glass with consubstantial composition laser welding", *Metals,* Vol. 6, pp 233-242, (2016).

12. Wang, G., Huang, Y.J., Makhanlall, D., Shen , J., "Friction joining of Ti40Zr25Ni3Cu12Be20 bulk metallic glass", *Journal of Materials Processing and Technology,* Vol. 212, pp. 1850–1855, (2012).
13. Jamili- Shirvan, Z., Haddad- Sabzevar, M., Vahdati- Khaki, J., Chen, N., Shi, Q. Y., Yao, K. F., "Microstructure characterization and mechanical properties of Ti-based bulk metallic glass joints prepared with friction stir spot welding process", *Material Design,* Vol. 100, pp. 120–131, (2016).
14. Wang, W. H., Dong, C., Shek, C., "Bulk Metallic Glasses", *Journal of Material Science and Engineering R: Reports,* Vol. 44, pp. 45-89, (2004).
15. Sorayana, S. Inoue, A., "Bulk metallic glasses", Taylor and Francis group, International Standard book Number-13:978-1-4200-8597-6 (EBook-PDF), (2011).
16. Miller, M., Liaw, P., "Bulk metallic glasses: an overview", *Springer publication,* USA, pp. 10, (2008).
17. Scully, J. R., Gebert, A., Payer, J. H., "Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses", *Journal of Materials research,* Vol. 17, NO. 6, pp. 302-313, (2007).
18. Pang, S. J., Liu, Y., Zhang, T., "New Ti-based Ti–Cu–Zr–Fe–Sn–Si–Ag bulk metallic glass for biomedical applications", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 625, pp. 323-327, (2015).
19. Wang, R. R., Wang, Y. Y., Yang, J., "Influence of heat treatment on the mechanical properties, corrosion behavior, and biocompatibility of Zr56Al16Co28 bulk metallic glass", *Journal of Non- Crystalline Solids,* Vol. 411, pp. 45-52, (2015).
20. Guo, S. F., Liu, Z., Chan, K. C., "A plastic Ni-free Zr-based bulk metallic glass with high specific strength and good corrosion properties in simulated body fluid". *Materrials Letters,* Vol. 84, pp. 81-84, (2012).
21. Fornell, J., Steenberge, N.V., Varea, A., "Enhanced mechanical properties and in vitro corrosion behavior of amorphous and devitrified Ti40Zr10Cu38Pd12metallic glass", *Journal of Mechanical Behavior of Biological Material,* Vol. 4, NO. 4, pp. 1709–1717, (2011).
22. Huang, C. H., Lai, J. J., Wei, T. Y., "Improvement of bio-corrosion resistance for Ti42Zr40Si15Ta3 metallic glasses in simulated body fluid by annealing within supercooled liquid region", *Material Science and Engineering C,* Vol. 52, pp. 144-150, (2015).
23. Wang, J. F., Huang, S., Wei, Y. Y., "Enhanced mechanical properties and corrosion resistance of a Mg–Zn–Ca bulk metallic glass composite by Fe particle addition", *Materials Letters,* Vol. 91, pp. 311–314, (2013).
24. Zhang, X. L., Chen, G., Bauer, T., "Mg-based bulk metallic glass composite with high biocorrosion resistance and excellent mechanical properties", *Intermetallics,* Vol. 29, pp. 56-60, (2012).
25. Gu, Y., Zheng, Z., Niu, S. Z., "The seawater corrosion resistance and mechanical properties of Cu47.5Zr47.5Al5 bulk metallic glass and its composites", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 380, pp. 135-140, (2013).
26. Kai, W., Kao, P. C., Chen, W. S., "The oxidation behavior of a Ti50Cu28Ni15Sn7 bulk metallic glass at 400–

500 °C", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 504s, pp. s180–s185, (2010).

27. Pourgashti, M. H., Marzbanrad, E., Ahmadi, E., "Corrosion behavior of Zr41.2Ti13.8Ni10Cu12.5Be22.5 bulk metallic glass in various aqueous solutions", *Materials Design*, Vol. 31, pp. 2676–2679, (2010).
28. Gebert, A., Buchholz, K., Eckert, J., "Hot water corrosion behaviour of Zr–Cu–Al–Ni bulk metallic glass", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 316, pp. 60-65, (2001).
29. Ningshen, S., Kamachi Mudali, U., Krishnan, R., "Corrosion behavior of Zr-based metallic glass coating on type 304L stainless steel by pulsed laser deposition method", *Surface Coating Technology*, Vol. 205, pp. 3961-3966, (2011).
30. Cai, A. H., Xiong, X., Liu, Y., "Corrosion behavior of Cu55Zr35Ti10 metallic glass in the chloride media", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 134, pp. 938-944, (2012).
31. Wang, T., Wu, Y. D., Hui, X. D., "Novel Ti-based bulk metallic glasses with superior plastic yielding strength and corrosion resistance", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 642, pp. 297-303, (2015).
32. Guo, S. F., Chan, K. C., Jiang, X. Q., "Atmospheric RE-free Mg-based bulk metallic glass with high bio-corrosion resistance", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 379, pp. 107-111, (2013).
33. Chan, K.Y., Man, P.J., Kyu, L.J., Tae, K.W., Hyang, K.D., "Precipitation of stable icosahedral phase in Ti-based amorphous alloys", *Materials Transactions*, Vol. 44, NO. 10, pp. 1978-1981, (2003).
34. Zhang, Z., Xie, J.X., "Influence of relaxation and crystallization on micro-hardness and deformation of bulk metallic glass", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 407, pp. 161-166, (2005).
35. Dmowski, W., Fan, C., Morrison, M.L., Liawa, P.K., Egami, T., "Structural changes in bulk metallic glass after annealing below the glass-transition temperature", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 471, pp. 125-129, (2007).
36. Biraja, P. K., Stephen, G., Palakkal, A. K., Katharine, M. F., "Characterization of free volume changes associated with shear band formation in Zr- and Cu-based bulk metallic glasses", *Intermetallics*, Vol. 12, pp. 1073-1080, (2004).
37. Bhowmick, R., Raghavan, R., Chattopadhyay, K., Ramamurty, U., "Plastic flow softening in a bulk metallic glass", *Acta Materialia*, Vol. 54, NO. 16, pp. 4221-4228, (2006).
38. Yang, Y. J., Fan, X. D., Wang, F.L., Qi, H. N., Yue, Y., Ma, M. Z., Zhang, X. Y., Li, G., Liu, R. P., "Effect of Nb content on corrosion behavior of Ti-based bulk metallic glass composites", *Applied Surface Science*, Vol. 471, pp. 108-117, (2019).
39. Hemmati, M., Pourgashti, M.H., Marzbanrad, E., Ahmadi, E., "Corrosion behavior of Zr41.2Ti13.8Ni10Cu12.5Be22.5 bulk metallic glass in various aqueous solutions", *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 2676–2679, (2010).
40. Pang, S. J., Men, H., Shek, C. H., Ma, C., Inoue, A., Zhang, T., "Formation, thermal stability and corrosion behavior of glassy Ti45Zr5Cu45Ni5 alloy", *Intermetallics*, Vol. 15, pp. 683-686, (2007).

41. Yang, Y. J., Jin, Z. S., Ma, X. Z., Zhang, Z. P., Zhong, H., Ma, M. Z., Zhang, X. Y., Li, G., Liu, R. P., "Comparison of corrosion behaviors between Ti-based bulk metallic glasses and its composites", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 750, pp. 757-764, (2018).
42. Jamili-Shirvan, Z., Haddad-Sabzevar, M., Vahdati-Khaki, J., Yao, K. F., "Thermal behavior and non-isothermal crystallization kinetics of (Ti41Zr25Be28Fe6)93Cu7 bulk metallic glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 447, pp. 156-166, (2016).
43. Pang. S.J., Liu, Y., Zhang, T., "New Ti-based Ti–Cu–Zr–Fe–Sn–Si–Ag bulk metallic glass for biomedical applications", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 625, pp. 323-327, (2015).